

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-330845

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 37/018	Z			
20/00				
37/014	Z			
// G 0 2 B 6/00	3 5 6 A	7036-2K		

審査請求 未請求 請求項の数 5(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-142257

(22)出願日 平成4年(1992)6月3日

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 浦野 章

神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

(72)発明者 金森 弘雄

神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

(72)発明者 石川 真二

神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

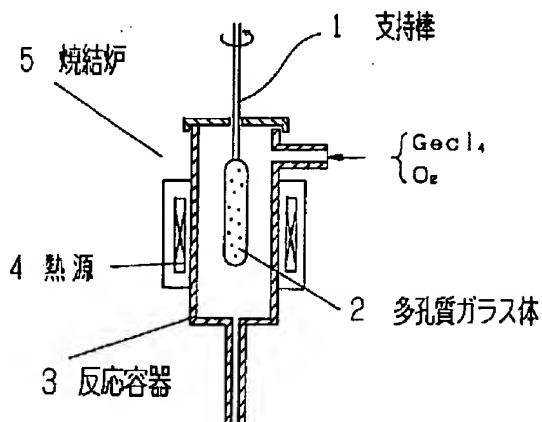
(74)代理人 弁理士 上代 哲司 (外1名)

(54)【発明の名称】 光ファイバ用母材の製造方法

(57)【要約】

【目的】 ドーピング物質を効率よく、かつ、均一に添加する光ファイバ用母材の製造方法に関する。

【構成】 最初に多孔質ガラス体2を形成し、その後、酸素と反応して屈折率を高めるドーパントの酸化物を生成する金属ハロゲン化物を酸素と共に供給した反応容器3の雰囲気中で加熱処理する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{SiO}_2$ を主成分とする多孔質ガラス体を形成し、該多孔質ガラス体を少なくとも $\text{O}_2$ 及びこれと熱反応してガラスの屈折率を高めるドーパントの酸化物を生成する金属ハロゲン化物とを含む雰囲気におき、生成したドーパントの酸化物を前記多孔質ガラス体の内部に拡散せしめ、しかる後、該多孔質ガラス体を透明ガラス化することを特徴とする光ファイバ用母材の製造方法。

【請求項2】 少なくとも $\text{O}_2$ 及びこれと熱反応してガラスの屈折率を高めるドーパントの酸化物を生成する金属ハロゲン化物とを含む雰囲気中で多孔質ガラス体を透明ガラス化することを特徴とする請求項1記載の光ファイバ用母材の製造方法。

【請求項3】 ガラスパイプの外周に該パイプの軸に沿って移動する熱源を配設し、該パイプ内に少なくとも気相状のガラス原料と $\text{O}_2$ ガスとを送り込み、これと前記熱源によって反応し生成した $\text{SiO}_2$ を前記パイプの内側表面に多孔質ガラスの状態に堆積し、次いで、少なくとも $\text{O}_2$ 及びこれと反応してガラスの屈折率を高めるドーパントの酸化物を生成する金属ハロゲン化物とを前記パイプ内に送り込み、前記熱源によって反応して生成したドーパントの酸化物を前記多孔質ガラスの中に拡散させ、しかる後、該多孔質ガラスを透明ガラス化し、該パイプを中実化することを特徴とする光ファイバ用母材の製造方法。

【請求項4】 ガラスパイプ内に少なくとも $\text{O}_2$ 及びこれと反応してガラスの屈折率を高めるドーパントの酸化物を生成する金属ハロゲン化物を送り込みながら多孔質ガラスを透明ガラス化することを特徴とする請求項3記載の光ファイバ用母材の製造方法。

【請求項5】 金属ハロゲン化物が $\text{GeCl}_4$ であることを特徴とする請求項1乃至4記載の光ファイバ用母材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、コア用石英ガラスに多量のドーパントを添加する光ファイバ用母材の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、光ファイバを製造する方法のうち、VAD法、OVPO法は生産性、品質の点で優れており注目されている。これらの方法は、まず火炎加水分解反応により、石英ガラス微粒子を生成し、回転する出発材上に順次堆積し、棒状の多孔質体を作る。次いで、この多孔質体を所定の雰囲気中で加熱処理し、脱水・溶融ガラス化し、光ファイバ用母材を作成し、この母材を線引して光ファイバを得る方法である。

【0003】光ファイバは、主として光の伝搬するコア部と、その周囲のクラッド部から構成され、コア部の屈

折率を $n_1$ 、クラッド部の屈折率を $n_2$ とすると開口数(N. A.)は数1で定義される。石英をベースとする光ファイバでは、(1)コアに屈折率を上げる添加剤を添加する方法、(2)クラッドに屈折率を下げる添加剤を添加する方法、(3)両者を併用する方法がある。ここでよく用いられる屈折率を上げる添加剤としては $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ があり、屈折率を下げる添加剤としては $\text{B}_2\text{O}_3$ 、F等がある。

## 【0004】

## 【数1】

$$\text{N. A.} = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (n_1 > n_2)$$

【0005】このうち $\text{GeO}_2$ は原料が安価で、比較的蒸気圧が高く取扱いが容易であること、少量の添加で屈折率を効果的に上げることができ、最もよく使用される添加剤である。ところで、 $\text{GeO}_2$ を石英ガラス中に添加する代表的な方法としては、火炎加水分解反応で $\text{SiO}_2$ を合成する際に、原料ガス中に $\text{GeCl}_4$ を混合することによって $\text{GeO}_2$ の添加された多孔質ガラス体を合成し、これを透明ガラス化する方法である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述の従来方法では、 $\text{GeO}_2$ を多く添加するために原料ガス中の $\text{GeCl}_4$ の分圧を高くするが、やがて飽和し、純粋石英ガラスに対する屈折率差で高々2%であり、それ以上添加する必要があっても困難であった。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述の問題点を解消するための光ファイバ用母材の製造方法に関するものであり、その特徴とするところは、 $\text{SiO}_2$ を主成分とする多孔質ガラス体を形成し、該多孔質ガラス体を少なくとも $\text{O}_2$ 及びこれと熱反応してガラスの屈折率を高めるドーパントの酸化物を生成する金属ハロゲン化物とを含む雰囲気におき、生成したドーパントの酸化物を前記多孔質ガラス体の内部に拡散せしめ、しかる後、該多孔質ガラス体を透明ガラス化する方法である。

【0008】また、より効果的には、少なくとも $\text{O}_2$ 及びこれと熱反応してガラスの屈折率を高めるドーパントの酸化物を生成する金属ハロゲン化物とを含む雰囲気中で多孔質ガラス体を透明ガラス化することが好ましい。

【0009】他の実現手段としては、ガラスパイプの外周に該パイプの軸に沿って移動する熱源を配設し、該パイプ内に少なくとも気相状のガラス原料と $\text{O}_2$ ガスとを送り込み、これと前記熱源によって反応し生成した $\text{SiO}_2$ を前記パイプの内側表面に多孔質ガラスの状態に堆積し、次いで、少なくとも $\text{O}_2$ 及びこれと反応してガラスの屈折率を高めるドーパントの酸化物を生成する金属ハロゲン化物とを前記パイプ内に送り込み、前記熱源によって反応して生成したドーパントの酸化物を前記多孔質ガラスの中に拡散させ、しかる後、該多孔質ガラスを

透明ガラス化し、該パイプを中実化する方法であり、  
【0010】ガラスパイプ内に少なくとも $O_2$ 及びこれと反応してガラスの屈折率を高めるドーパントの酸化物を生成する金属ハロゲン化物を送り込みながら多孔質ガラスを透明ガラス化することが好ましい。上記の金属ハロゲン化物としては $GeCl_4$ が最も適切な原料である。

#### 【0011】

【作用】気相反応により $GeO_2$ をドーパした石英ガラスを合成する場合は、まず、 $SiCl_4$ が酸化反応によって $SiO_2$ の粒子を生成し、次いで、この粒子の周辺に $GeO_2$ が析出・固溶して形成される。この反応において、 $GeO_2$ は核形成能力が低く、単独で $GeO_2$ の粒子が堆積することは難しい。従って、 $SiO_2$ 粒子の生成温度以下では $GeO_2$ のみの粒子体が形成されない。

【0012】一方、 $SiO_2$ が生成する温度領域では $GeO_2$ の蒸気圧が高いために揮散し、原料ガス中の $GeCl_4$ の分圧を高くしても添加できる量には限界がある。これに対して、本発明は既に別工程で形成した多孔質ガラス体を $O_2$ および $GeCl_4$ の雰囲気中に導入し、これを加熱する方法であるから $SiO_2$ の生成温度とは独立に $GeO_2$ を生成することができ、これが多孔質ガラスの表面粒子に固溶し、徐々に内部へ拡散するのである。

【0013】また、このようにドーパントを添加した多孔質ガラス体を透明ガラス化するに際し、 $O_2$ および $GeCl_4$ を含む雰囲気中に保持することにより多孔質ガラス体中に含まれる $GeO_2$ の揮散を防ぐことができる。

#### 【0014】

##### 【実施例】

(実施例1) 図1は本発明の一実施例に係わる光ファイバ用母材の製造方法の説明図であり、1は多孔質ガラス体を保持する支持棒、2は光ファイバのコアを構成するための多孔質ガラス体、3は石英ガラスからなる反応容器、4は熱源、5は焼結炉である。まず、反応容器3の中に $GeCl_4$ :50cc/分、 $O_2$ :500cc/分の割合で導入し、容器内の温度を熱源4により800℃に保持して多孔質ガラス体2を1Hr加熱処理した。次いで容器内の雰囲気気を1気圧のHeガスに保ち、1400℃で3時間加熱して透明ガラス化した。このガラスを分析したところ、 $GeO_2$ の濃度は50重量%であり、ほぼ均一に添加されていたが外周部に $GeO_2$ の少ない部分があった。

【0015】(実施例2) 反応容器3の中に $GeCl_4$ :50cc/分、 $O_2$ :500cc/分の割合で導入し、容器内の温度を熱源4により800℃に保持して多孔質ガラス体2を1Hr加熱処理した。次いで容器内の雰囲気気は変えずに内部の温度を1400℃に加熱して3Hr保持したところ多孔質ガラス体は透明ガラス体となった。このガラスを分析したところ、 $GeO_2$ の濃度は

50重量%であり、均一に添加されていた。

【0016】(実施例3) 図2は本発明の他の実施例に係わる光ファイバ用母材の製造方法の説明図であり、11は石英ガラスからなるパイプ、12はガラス旋盤の回転支持機構、13は酸水素バーナーからなる熱源、14は多孔質ガラス層、15は回転方向を示す。まず、パイプ11の中に $O_2$ ガス:500cc/分、 $SiCl_4$ ガス:100cc/分の割合で導入し、パイプ11を矢印15の方向に回転させながら熱源13でパイプ内が1250℃になるように加熱しながら軸方向に往復移動し $SiO_2$ からなる多孔質ガラス層をパイプの内壁に形成した。

【0017】続いて、上記のパイプの中に $O_2$ ガス:500cc/分、 $GeCl_4$ :50cc/分の割合で導入し、上記と同様にパイプ内が1000℃になるように加熱して、 $GeO_2$ を生成し、同時に $SiO_2$ の多孔質ガラス層に固溶させ拡散させ多孔質ガラス層14を形成した。次いで、パイプ内が1300℃になるまで熱源13のみを調整して多孔質ガラスを透明ガラス化し、さらに熱源13を1600℃に昇温して中実化した。このようにして得られた母材を線引してファイバを作成した。ファイバのコアとクラッドの屈折率差は3%、波長1.3μmにおける伝送損失は0.67dB/kmであった。

【0018】(実施例4) まず、パイプ11の中に $O_2$ ガス:500cc/分、 $SiCl_4$ :100cc/分、 $GeCl_4$ :30cc/分の割合で導入し、パイプ内が1150℃になるように前記同様に熱源13によって加熱して多孔質ガラス層をパイプの内壁に形成した。その後の工程は実施例2と同様の条件によって光ファイバを作成した。ファイバのコアとクラッドの屈折率差は3.5%、波長1.3μmにおける伝送損失は0.69dB/kmであった。

【0019】(比較例) 石英パイプ11の中に $O_2$ ガス:500cc/分、 $SiCl_4$ :100cc/分、 $GeCl_4$ :30cc/分の割合で導入し、パイプ内が1250℃になるように前記同様に熱源13によって加熱して直接ガラス層をパイプの内壁に形成した。次いで、原料ガスの供給を停止し、熱源13を1600℃に昇温して上記のパイプを中実化し、これを線引きしてファイバを作成した。ファイバのコアとクラッドの屈折率差は0.7%、波長1.3μmにおける伝送損失は0.73dB/kmであった。

#### 【0020】

【発明の効果】以上述べたように、本発明に係わる光ファイバ用母材の製造方法によれば、一旦、多孔質ガラス体を形成し、その後、酸素と反応して屈折率を高めるドーパントの酸化物を生成する金属ハロゲン化物を酸素と共に供給した雰囲気中でこれを加熱処理するので、 $SiO_2$ 粒子の生成温度に影響されことなく独立にドーパントを添加するのに最適な温度で効率よく、かつ、均一に

5

6

行うことができる。実施例ではドーピング物質として酸化ゲルマニウムについて説明したが、その他酸化リン、酸化チタン等に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係わる光ファイバ用母材の製造方法の説明図である。

【図2】本発明の他の実施例に係わる光ファイバ用母材の製造方法の説明図である。

【符号の説明】

1：支持棒

2：多孔質ガラス体

3：反応容器

4：熱源

5：焼結炉

11：ガラスパイプ

12：ガラス旋盤の回転支持機構

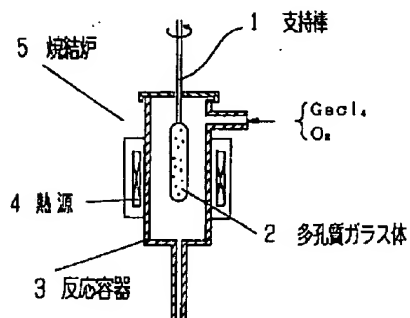
13：熱源

14：多孔質ガラス層

15：回転方向

10 16：原料ガス等の導入方向

【図1】



【図2】

